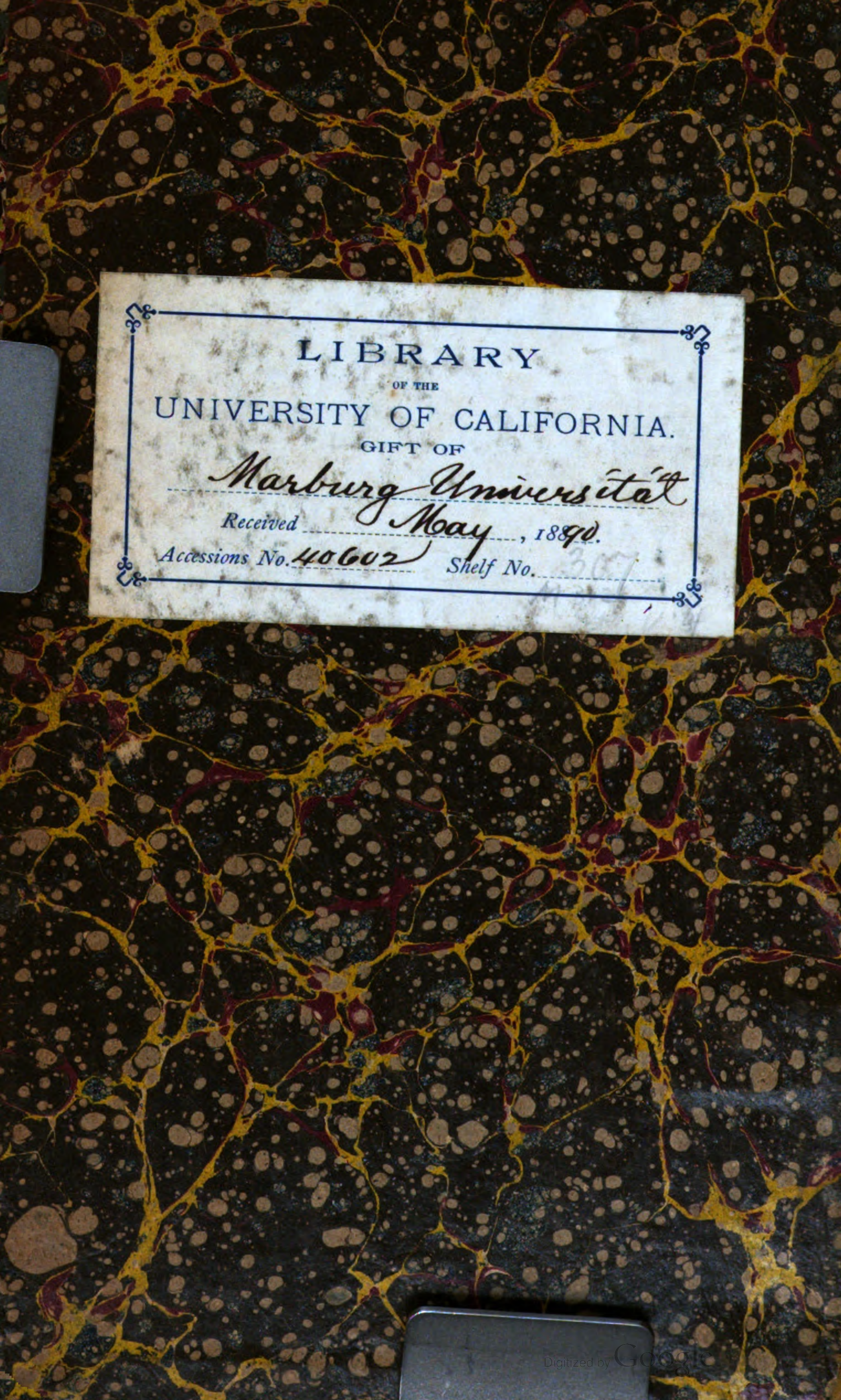




LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Marburg Universität
Received May, 1890.
Accessions No. 40602 Shelf No.



Über

Azimidoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Hans Arzberger

aus

Kössen in Tirol.

Marburg
Buchdruckerei Fr. Sömmering
1888.

Nachstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Th. Zincke

unter dessen Leitung dieselbe entstand, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf derselben verfolgte, sowie Herrn Privatdocent Dr. **W. Roser** meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Als Azimidoverbindungen bezeichnete vor einigen Jahren *P. Griess*[1]) diejenigen Verbindungen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Diamine entstehen.

Den ersten hierher gehörigen Körper hat *A. W. Hofmann*[2]) schon im Jahre 1860 aus gewöhnlichem Nitrophenylendiamin dargestellt. Er gibt an, dass das Produkt saure Eigenschaften besitze, untersuchte es jedoch nicht näher. Nach der Nomenklatur von *Griess* ist die Substanz als Nitro-azimidobenzol zu bezeichnen.

Kekulé[3]) war der Erste, welcher versuchte für diese Verbindung eine Constitutionsformel aufzustellen, als er überhaupt seine Ansicht über die Constitution der Diazo- und Diazoamidoverbindungen äusserte. Nach ihm ist jene Verbindung eine intramolekulare Diazoamidoverbindung, wie dieses die unten gegebene Formel ausdrückt. *Kekulé* war es auch, der zuerst

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1878.

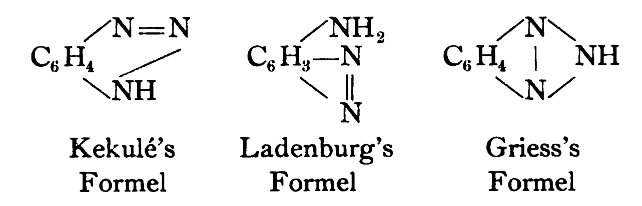
[2]) Ann. d. Chemie 115, 249.

[3]) Lehrbuch II. 739.

darauf aufmerksam machte, dass die Enstehungsweise derselben wahrscheinlich im Zusammenhange mit der Stellung der beiden NH_2gruppen stehe.

Später meinte *Ladenburg*[1]) gelegentlich der Darstellung von hierher gehörigen Körpern aus o-Phenylen- und o-Toluylendiamin, diese Körperklasse als innere Amidoazoverbindungen auffassen zu müssen.

P. Griess[2]) endlich verwirft, indem er gleichzeitig den Namen Azimide einführt, beide Auffassungen und glaubt, auf Grund experimenteller Untersuchungen, bei der Bildung dieser Derivate aus o-Diaminen eine Umlagerung der Stickstoffgruppe annehmen zu müssen.



Ladenburg's Formel ist nach allen Beobachtungen, welche bisher gemacht wurden, fallen zu lassen.

Es stehen sich nun noch die beiden anderen gegenüber und ist die Frage bis jetzt noch nicht entschieden, welche von den beiden Anschauungen die richtige ist.

Kekulé's Formel ist als asymmetrisch, die *Griess'*-sche als symmetrisch zu bezeichnen.

P. Griess[3]) glaubt die Richtigkeit seiner Ansicht durch folgende Beobachtungen beweisen zu können.



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 221.
[2]) daselbst 15, 1878.
[3]) daselbst.

Behandelt man β- und δ-Nitrouramidobenzoësäure mit Alkali, so gehen beide in ein und dieselbe Azimidobenzoësäure über; ferner entsteht aus den durch Reduktion dieser Nitrosäuren erhaltenen Diamidoverbindungen bei Einwirkung von salpetriger Säure ein und dieselbe Azimidouramidobenzoësäure:

$$C_6H_3\begin{cases} COOH & (1)\\ NH.CO.NH_2 & (3)\\ NH_2 & (4)\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases} COOH & (1)\\ NH_2 & (3)\\ NH.CONH_2 & (4)\end{cases}$$

$$\text{geben beide}\quad C_6H_3\begin{cases} COOH & (1)\\ N & (3)\\ \mid\!>N.CONH_2 & \\ N & (4)\end{cases}$$

Es könnte dies nicht der Fall sein, wenn der Gruppe N_3H die unsymmetrische Struktur zukäme; auch nicht, wenn die Azimidoverbindungen so, wie es *Ladenburg* für wahrscheinlich gehalten, constituirt wären.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure müsste dann so erklärt werden, dass man zunächst die Bildung eines Diazosalzes als Zwischenprodukt annimmt, welches sofort unter Abspaltung von Säure in das unsymmetrische (labile) Azimid übergeht, aus dem dann die symmetrische (stabile) Form sich bildet.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \qquad\qquad C_6H_4<\begin{matrix}N{=}N.Cl\\NH_2\end{matrix}$$

o-Phenylendiamin — Diazosalz

$$C_6H_4<\begin{matrix}N{=}N\\ \quad\diagup\\ N.\quad H\end{matrix} \qquad\qquad C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \mid\\ N\end{matrix}>N.H$$

labile Form — stabile Form

Für die *Kekulé*'sche Formel, welche nach obiger Anschauung der labilen Form entspricht, sind neurer Zeit *Nölting* und *Abt*[1]) eingetreten, obzwar die von ihnen gemachten Beobachtungen sich durchaus mit der *Griess*'schen Ansicht in Einklang bringen lassen.

Es wurde das Produkt, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethyltoluylendiamin erhalten wurde,

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ NH_2 & (3) \\ NH.C_2H_5 & (4) \end{cases} : \quad C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ N{=}N & (3) \\ \diagup & \\ N - C_2H_5 & (4) \end{cases}$$

mit dem durch Aethylirung von Azimidotoluol erzeugten Körper verglichen. Beide sind der Untersuchung gemäss identisch.

Ganz in derselben Weise erhielt *Boessneck*[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidoacettoluidid Acetylazimidotoluol und schliesst sich der *Griess*'schen Ansicht an, indem er eine Wanderung der Acetylgruppe annimmt.

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ N{=}N & (3) \\ \diagup & \\ N.\ COCH_3 & (4) \end{cases} \text{ in : } C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ N & (3) \\ \mid >N.CO.CH_3 & \\ N & (4) \end{cases}$$

Ebenso ist es denkbar, dass aus *Nölting* und *Abt's* Verbindung

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ N{=}N & (3) \\ \diagup & \\ N.\ C_2H_5 & (4) \end{cases} \text{ sich } C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ N & (3) \\ \mid >N.C_2H_5 & \\ N & (4) \end{cases}$$

bildet.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3000.
[2]) daselbst 19, 1757.

So lange die nach *Nölting* und *Abt* aus p-Nitroaethyl-m-toluidin zu erwartende Verbindung

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ N.C_2H_5 & (3) \\ \quad \diagdown & \\ N{=}N & (4) \end{array} \right.$$

noch nicht dargestellt ist und sich als isomer mit dem Körper

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ N{=}N & (3) \\ \quad \diagup & \\ N.C_2H_5 & (4) \end{array} \right.$$

erwiesen hat, ist noch kein sicherer Beweis für die *Kekulé*'sche Formel erbracht.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass *Zincke* und *Lawson*[1]) zwei Acetylazimidotoluole — durch wiederholtes und sorgfältiges Umkrystallisiren des nach *Boessneck*[2]) erhaltenen Produktes — beobachteten, welche aber sehr wahrscheinlich nur physikalisch isomer sind.

Es ist also die Frage, welche Constitution den Azimidoverbindungen zukommt, noch keineswegs gelöst.

Zincke und *Lawson*[3]) gelangten auf einem anderen Wege zu Verbindungen, welche von ihnen vorläufig ebenfalls als Azimide betrachtet werden. Dieselben können in der That ihrer Bildungsweise nach kaum

---

[1]) Ann. d. Chemie 240, 120.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1757.
[3]) daselbst 18, 3132.

anders als nach dem von *Griess* aufgestellten Typus

$$R'' \!<\! \overset{N}{\underset{N}{|}} \!>\! N.R'$$

constituirt sein.

Man erhält sie durch Oxydation von o-Amidoazoverbindungen, welche auch aus diesem Grunde als Hydrazimidoverbindungen angesehen werden. Diese entstehen durch Einwirkung von Diazosalzen auf aromatische Amine, in welchen die Parastellung besetzt ist. Die Constitution dieser Amidoazoverbindungen kann als

$$R'' \!<\! \begin{matrix} NH \\ \\ NH \end{matrix} \!>\! N.R' \quad \text{oder} \quad R'' \!<\! \begin{matrix} NH \\ | \\ N.NH.R' \end{matrix}$$

aufgefasst werden.

So gelangt *Zincke*[1]) durch Oxydation der entsprechenden o-Amidoazoverbindungen zu einem o- und p-Oxybenzolazimidonaphtalin, sowie zu einem Toluolazimidotoluol.

Diese letztere Verbindung, welche als

$$C_7H_6 \!<\! \overset{N}{\underset{N}{|}} \!>\! NC_7H_7$$

formulirt wird, stellten *Zincke* und *Lawson*[2]) auch dadurch dar, dass o-Amidoazotoluol

$$C_7H_6 \!<\! \begin{matrix} NH_2 \\ N=N.C_7H_7 \end{matrix}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3136.
[2]) daselbst 19, 1452.

diazotirt, der Diazokörper in das Perbromid

$$C_7H_6<\begin{matrix} \overset{Br}{N} - \overset{Br}{N}.Br \\ N = N.C_7H_7 \end{matrix}$$

übergeführt und dieses mit alkoholischem Ammoniak behandelt wurde.

Der hierbei gebildete Körper — ein Diazoimid — zerfällt sehr leicht in das erwähnte Azimid und Stickstoff:

$$\underset{\text{Diazoimid.}}{C_7H_6<\begin{matrix} N - N \\ N = N.C_7H_7 \end{matrix}} \quad (\text{N-Brücke: } N \diagup\,\diagdown\!\!\diagdown N) \quad = \quad C_7H_6N_3.C_7H_7 + N_2$$

Diese Bildungsweise führt somit ebenfalls zur Formel:

$$C_7H_6<\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}>N.C_7H_7$$

da eine andere Gruppirung der Stickstoffatome nicht denkbar ist.

Schliesslich sei noch die von denselben Chemikern durch Oxydation mit Chromsäure aus Benzolazo-β-phenylnaphtylamin[1])

$$C_{10}H_6<\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ N = N.C_6H_5 \end{matrix}$$

erhaltene Verbindung erwähnt.

Dieselbe stellt das chromsaure Salz einer starken Base dar, welche als quaternäres Azimid angesehen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1172.

und durch die Formel

$$C_{10}H_6 < \begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} > N \begin{array}{l} \diagup OH \\ -C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array}$$

ausgedrückt werden kann. *Zincke* und *Lawson* geben diese Auffassung mit Vorbehalt und weisen auf die Möglichkeit hin, dass jene Base auch der Formel

$$C_{10}H_6 < \begin{array}{l} OH \\ N.C_6H_5 \\ | \diagdown \\ N - N.C_6H_5 \end{array}$$

entsprechend constituirt sein kann.

Nach der ersten wäre der Körper eine Azammoniumbase, analog den von *Zincke* und *Lawson*[1]) aus Azimidotoluol dargestellten

$$C_7H_6 < \begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} > N \begin{array}{l} \diagup OH \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3. \end{array}$$

Die Salze besitzen einen intensiv bitteren Geschmack und gleichen in dieser Beziehung in der That den Azammoniumsalzen. Das salzsaure Salz wirkt narkotisch und sollen in dieser Richtung vergleichende Versuche mit den anderen Azammoniumverbindungen angestellt werden; verhalten sich diese ähnlich, so ist es um so wahrscheinlicher, dass alle derselben Reihe angehören. Von Herrn *Matthes* im hiesigen chemischen Laboratorium ausgeführte Versuche sprechen übrigens dafür, dass das Oxydationsprodukt aus Phenyl-β-naphtylamin keine Azammoniumverbindung ist.

[1]) Ann. d. Chemie 240, 123.

Von den aus o-Diaminen und deren Derivaten erhaltenen Azimidoverbindungen ist mit Sicherheit festgestellt, dass sie Azammoniumbasen bilden.

Ergibt sich nun, dass die Oxydationsprodukte aus o-Amidoazoverbindungen nicht befähigt sind Azammoniumbasen zu liefern, so wäre hiermit ein Mittel gegeben, einen Schluss auf die Constitution der aus o-Diaminen erhaltenen Azimide zu ziehen.

Zur Unterscheidung seien die aus o-Diaminen erhaltenen Produkte als Azimide die anderen als Pseudo-azimide bezeichnet.

Nach obigen Auseinandersetzungen kommt diesen Pseudo-azimiden die Constitution nach dem Typus

$$R''<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>N.H$$

zu. Für die eigentlichen Azimide könnte man dann, wenn sie thatsächlich verschieden sind, die Formel

$$R''<\begin{matrix}N=N\\ \quad\diagup\\ N.\quad H\end{matrix}$$

aufstellen; eine Vergleichung der beiden NHgruppen

$$R''<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>N.H \qquad\qquad R''<\begin{matrix}N=N\\ \quad\diagup\\ N.\quad H\end{matrix}$$

Pseudo-azimid — Azimid

ergibt dann, dass dieselben sich vermöge ihrer Stellung verschieden verhalten müssen.

Die NHgruppe der Azimide ist befähigt die Rolle eines Anilinrestes zu spielen, da sie direkt dem Benzol-

ring angelagert ist, während man ein solches Verhalten von der NHgruppe der Pseudo-azimide nicht erwarten kann.

Nach dieser Betrachtung würde es erklärlich sein, dass die Azimide Azammoniumbasen bilden können, die Pseudo-azimide aber nicht.

Aus dieser Verschiedenheit endlich ergäbe sich die Notwendigkeit, die aus o-Diaminen entstehenden Azimidoverbindungen als nach der ursprünglich von *Kekulé* gegebenen Auffassung constituirt zu betrachten.

```
       N=N
R''<     /
       N.  H
```

Zum Schlusse dieser einleitenden Bemerkungen seien noch andere aus o-Diamidoderivaten erhaltenen Azimide aufgeführt.

Ausser den schon eingangs besprochenen, von *A. W. Hofmann*[1]) aus gewöhnlichem Nitrophenylendiamin, von *Ladenburg*[2]) aus o-Phenylen und o-Toluylendiamin, von *P. Griess*[3]) aus β- und δ-Nitrouramidobenzoësäure, von *Boessneck*[4]) aus o-Amidoacettoluidid und von *Nölting* und *Abt*[5]) aus Aethyltoluylendiamin dargestellten Azimidoderivaten haben noch *P. Griess*[6]) aus β- und γ-Diamidobenzoësäure und *Rudolph*[7]) aus o-Amidophenylurethan vermittelst salpetriger Säure entsprechende Verbindungen erhalten.

[1]) Ann. d. Chemie 115, 249.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 219.
[3]) daselbst 15, 1878.
[4]) daselbst 19, 1759.
[5]) daselbst 20, 3000.
[6]) daselbst 5, 200.
[7]) daselbst 12, 1296.

Auch o-Amidoderivate von Säureamiden gehen diese Reaktion mit salpetriger Säure ein. So führten *Weddige* und *Finger*[1]) das o-Amidobenzamid in ein Azimid über und schreiben demselben die Constitution

$$C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CO-N.H\\ \qquad\quad\;|\\ N\;=\;N\end{array}$$

zu. Nach *Griess* müsste die Verbindung als

$$\begin{array}{l}CO-N\\ \;|\qquad\;|\!>\!N.H\\ C_6H_4-N\end{array}$$

betrachtet werden.

Von den aus o-Diaminen sich ableitenden Azimiden wählten *Zincke* und *Lawson*[2]) als Untersuchungsobjekt das nach *Boesneck* leicht zu gewinnende Acetylazimidotoluol und publizierten im Laufe des Sommersemesters 1887 die erzielten Resultate.

Es zeigte sich, dass die Azimidoverbindungen ein den secundären Aminen analoges Verhalten besitzen.

Sie haben jedoch basische und saure Eigenschaften. Der Wasserstoff der N_3Hgruppe ist durch Metalle wie durch Alkyle ersetzbar; mit Säuren bilden sie Salze; mit Leichtigkeit lassen sie sich in, den Ammoniumbasen vergleichbare, Azammoniumverbindungen überführen, welche ihrerseits auch weiterhin noch additionsfähig sind.

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. N. F. 35, 262.

[2]) Ann. d. Chemie 240, 110 und ff.

Es handelte sich nun darum, zu constatiren, welchen Einfluss die Einführung eines negativen Atomes in den Benzolkern auf das Verhalten der Azimide auszuüben vermag.

Die Untersuchungen in dieser Richtung auszuführen und mit den bisherigen zu vergleichen, übernahm ich auf Anraten des Herrn Professor Zincke und habe dazu das leicht darstellbare Brom-o-phenylendiamin gewählt. Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate teile ich nachstehend mit.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Bromacetylazimidobenzols.

Nach der von *Boessneck*[1]) angegebenen Methode wurden 20 gr des leicht darstellbaren Bromnitroacetanilides $C_6H_3.Br.NO_2.NH-COCH_3$ (1. 3. 4.) in 150 gr verdünntem (30 %) Alkohol gelöst und mit 16 gr Eisenpulver unter allmähligem Zusatz von verdünnter Essigsäure reducirt; nach etwa 45 Min. war die Reduktion beendet.

Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit heissem Wasser wurde das Reactionsprodukt zur Fällung des Eisenacetats mit Sodalösung erhitzt und hierauf rasch filtrirt. Die Lösung scheidet beim Erkalten das

Bromacet-o-phenylendiamin

$C_6H_3.Br.NH_2.NHCOCH_3$ (1. 3. 4.)

als weisse in heissem Wasser lösliche Flocken ab, welche sich an der Luft leicht oxydiren. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Mit verdünnter Salzsäure gibt es das entsprechende Salz, welches in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1757.

feinen Nadeln krystallisirt. Bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren entsteht die Anhydrobase.

Zur Darstellung des Azimids wurde die alkalische Lösung sofort mit Salzsäure angesäuert und mit einer verdünnten Natriumnitritlösung versetzt, wobei sich das Bromacetylazimidobenzol sogleich ausscheidet. Die Ausbeute betrug 75 % des angewandten Nitrokörpers.

Bromacetylazimidobenzol.

$$C_6 H_3 Br N_3 . CO CH_3$$

Nach der oben angegebenen Darstellungsmethode erhält man es als flockigen, gelblich weissen Niederschlag. Es krystallisirt aus 75 % Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 117°—118° und ist in Benzol, Chloroform und Aether leicht, in Benzin schwer löslich. Sowohl von Säure wie von Alkali wird es leicht in Lösung gebracht, indem es hierbei verseift wird und Salze bildet. Auch durch oft wiederholtes Umkrystallisiren scheint sich der Körper teilweise zu verseifen.

Die Analyse stimmt mit der Formel überein.

0,1608 Substanz ergaben 0,2338 CO_2 und 0,0414 H_2O
0,1126 „ „ 0,088 AgBr (nach Carius)
0,1166 „ „ 17 cm^3 N bei 8° u. 743 mm Druck

	gefunden	berechnet
C	39,65 %	40,00 %
H	2,86 „	2,50 „
N	18,02 „	17,50 „
Br	33,25 „	33,33 „

Bromazimidobenzol

$C_6 H_3 Br N_3 H$

entsteht durch Verseifen der Acetylverbindung. Die freie Base erhält man rein auf folgende Weise. Die durch Kochen der Acetylverbindung mit concentrirter Salzsäure und Abdampfen der überschüssigen Säure erhaltenen gelben Nadeln werden in Ammoniakflüssigkeit gelöst. Die Lösung wird am besten mit verdünnter Essigsäure bis zur neutralen Reaction versetzt, wobei sich die Verbindung als flockiger rein weisser Niederschlag ausscheidet. Nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt, bildet sie feine weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 158°—159°. Das Benzol haftet sehr fest als Krystallbenzol dem Körper an. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 110° zerfallen die Krystalle zu einem feinen Pulver unter Abgabe des Krystallbenzols.

0,2566 Substanz ergaben 0,3414 CO_2 und 0,0558 H_2O
0,170 „ „ 0,1612 Ag Br (nach Carius)

	gefunden	berechnet
C	36,28 %	36,36 %
H	2,416 „	2,02 „
Br	40,34 „	40,40 „

Das Resultat stimmt mit der Formel $C_6 H_3 Br N_3 H$ überein.

Das Bromazimidobenzol verhält sich wie ein secundäres Amin. Der Wasserstoff der Stickstoffgruppe ist durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale ersetzbar. Mit Säuren bildet es Salze.

A. Salze.

Salzsaures Bromazimidobenzol

$C_6H_3BrN_3H.HCl.$

entsteht beim Verseifen der Acetylverbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und lässt sich durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure reinigen. Es krystallisirt in weissen Nadeln. In Wasser und Alkohol ist es löslich, zerfällt aber sofort in Säure und die freie Base. Zur Bestimmung der Salzsäure wurden 0,7432 gr des über Kalihydrat getrockneten Salzes in einem Liebig'schen Trockenapparat im Oelbade erhitzt und gleichzeitig ein trockener Luftstrom durchgeleitet. Bei 127° spaltet sich Chlorwasserstoff ab. Nach 1stündigem Erhitzen auf 130° war die Säure vollständig aus dem Salze verschwunden.

Der Gewichtsverlust betrug 0,1170 gr

	gefunden	berechnet
HCl	15,73 %	15,56 %

Das Platindoppelsalz

$(C_6H_3BrN_3H.HCl)_2PtCl_4$

erhält man als rötlich gelben krystallinischen Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen concentrirten salzsauren Lösung.

0,2252 Substanz hinterliessen 0,0548 Pt

	gefunden	berechnet
Pt	24,33 %	24,28 %

Metallverbindungen des Bromazimidobenzols.

Das Natriumsalz $C_6H_3BrN_3.Na$ erhält man, wenn die alkoholische Lösung des Bromazimidobenzols mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt und die Flüssigkeit eingedampft wird; es bleibt dann als schwach gefärbter krystallinischer Rückstand zurück. Im Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, durch Kohlensäure wird es zersetzt und das freie Azimid wieder abgeschieden.

0,3736 Substanz lieferten 0,1236 Na_2SO_4

	gefunden	berechnet
Na	10,71 %	10,45 %

Das Silbersalz $C_6H_3BrN_3.Ag$ fällt als weisser flockiger Niederschlag aus, wenn die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat versetzt wird. Es ist in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löslich.

0,1548 Substanz ergaben 0,0726 AgCl

	gefunden	berechnet
Ag	35,29 %	35,40 %

In gleicher Weise können aus dem Natriumsalz durch doppelte Umsetzung andere Metallsalze dargestellt werden. Das Kupfersalz ist grün; die Salze des Zink, Blei, Cadmium und Quecksilbers sind weiss.

B. Alkylverbindungen.

Das Bromazimidobenzol zeigt wie das von *Zincke* und *Lawson* untersuchte Azimidotoluol durchaus das Verhalten einer secundären Base: es kann durch Einwirkung von Halogenalkylen das vorhandene Wasserstoffatom durch Alkyl, z. B. durch Methyl-, Aethyl-, Benzyl- ersetzt werden und sind die so entstandenen Verbindungen noch Basen; bei weiterer Einwirkung findet dann die Bildung von Ammoniumsalzen — Azammoniumverbindungen — statt, welche beim Erhitzen leicht wieder Halogenalkyl abgeben.

Dargestellt wurden die tertiäre Methyl- und Benzylverbindung so wie die quaternäre Methyl- und Benzylmethylverbindung.

1. Methylverbindungen.

Methylbromazimidobenzol.

$$C_6 H_3 Br . N_3 . CH_3 .$$

Diese Verbindung stellt man am besten durch Erhitzen des Dimethylbromazammoniumjodides im luftverdünnten Raum dar. Letzteres spaltet sich in Jodmethyl und die tertiäre Base, welche zurückbleibt.

$$C_6 H_3 Br N_3 (CH_3) J = C_6 H_3 Br N_3 . CH_3 + CH_3 J .$$

Aus Wasser krystallisirt sie in weissen sehr feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 79°—80°. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Die

Lösungen schmecken, besonders nachträglich, stark bitter. Von Alkali wird diese Base nicht, von Säure jedoch leicht aufgenommen und kann aus der salzsauren Lösung leicht ein Platindoppelsalz dargestellt werden.

0,1076 gr der tertiären Base gaben 0,1554 CO_2 und 0,032 H_2O

0,1208 „ „ „ 20,2 cm^3 N bei 11° und 755 mm Druck

	gefunden	berechnet
C	39,38 %	39,62 %
H	3,30 „	2,83 „
N	19,80 „	19,81 „

Das Platindoppelsalz

$$(C_6 H_3 Br N_3 CH_3 . HCl)_2 Pt Cl_4$$

stellt einen rötlich gelben krystallinischen Niederschlag dar.

0,104 Substanz gaben 0,0248 Pt

	gefunden	berechnet
Pt	23,84 %	23,47 %

Sowohl aus der freien Base wie aus der Acetylverbindung erhält man durch 2stündiges Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, auf 100° das

Dimethylbromazammoniumjodid

$$C_6 H_3 Br N_3 (CH_3)_2 J$$

Dasselbe stellt aus 96 % Alkohol umkrystallisirt feine schwach gelblich gefärbte Nadeln dar. Diese sind

in absolutem Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Sie schmelzen bei 220° unter Aufschäumen, wobei sich $CH_3 J$ abspaltet.

0,416 Substanz gaben auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung 0,2736 Ag J

	gefunden	berechnet
J	35,54 %	35,86 %

Durch Digestion der wässrigen Lösung mit Bromsilber erhält man das

Dimethylbromazammoniumbromid

$C_6 H_3 . Br N_3 (CH_3)_2 Br$

Durch Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aetheralkohol stellt es feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 206° dar. Das Schmelzen ist mit gleichzeitiger Zersetzung verbunden. Es ist in Wasser leicht löslich; ebenso auch in Alkohol, in Aether aber unlöslich.

0,2024 gr Substanz gaben auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung 0,1238 Ag Br

	gefunden	berechnet
Br	26,027 %	26,058 %

Digerirt man eine Lösung des Jodides mit Chlorsilber, so gelangt man zum

Dimethylbromazammoniumchlorid.

$C_6 H_3 Br N_3 (CH_3)_2 Cl.$

Es ist dem Bromid ganz ähnlich; in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlöslich. Es stellt feine

weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 204° dar. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein.

0,2228 gr Substanz lieferten auf Zusatz von Sibernitrat zur wässrigen Lösung 0,1188 AgCl.

	gefunden	berechnet
Cl	13,19 %	13,52 %

Versetzt man die heisse salzsaure Lösung dieses Chlorides mit Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten gelbe schön ausgebildete Krystalle des Platindoppelsalzes ab

$$[C_6H_3BrN_3(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$$

Sie schmelzen bei 229°.

0,1210 Substanz gaben 0,0975 CO_2 und 0,0246 H_2O
0,144 „ „ 12,5 cm^3 N bei 19,5° u. 745 mm Dr.
0,2674 „ „ 0,0608 Pt

C	21,97 %	22,24 %
H	2,26 „	2,08 „
N	9,7 „	9,73 „
Pt	22,73 „	22,71 „

Dimethylazammoniumhydroxyd.

$$C_6H_3BrN_3(CH_3)_2 . OH$$

Man erhält diese Base durch Digestion des jodwasserstoffsauren Salzes mit frisch gefälltem Silberoxyd in wässriger oder alkoholischer Lösung. Sie konnte nicht in fester Form erhalten werden, da beim Eindampfen leicht Zersetzung eintritt. Der basische Charakter ist stark ausgeprägt. Aus Ammoniumchlorid verdrängt die Base Ammoniak, aus Eisen- und Kupfersalzlösungen werden die Oxydhydrate dieser Metalle gefällt; an der Luft zieht sie Kohlensäure an.

Die Azammoniumsalze vermögen Halogene zu addiren. Diese Additionsprodukte sind sehr beständig und zeichnen sich durch ihre gute Krystallisationsfähigkeit aus.

Es wurde ein Chlorjod-, ein Dijod- und ein Dibromadditionsprodukt erhalten.

Besonderes Interesse verdienen die Chlorjodadditionsprodukte, von denen zur Zeit noch nicht viel Repräsentanten bekannt sind.

Solche Chlorjodadditionsprodukte sind zuerst von *Weltzien*[1]) aus den Ammoniumbasen der Fettreihe erhalten worden; später haben sich *Dittmar*, *Ostermayer*, *Dobbin* und *Masson* mit denselben beschäftigt. *Dittmar*[2]) spricht dabei ohne Rücksicht auf *Weltzien's* Beobachtungen die Ansicht aus, dass nur diejenigen Basen, welche einen oder mehrere Pyridinkerne enthalten, Chlorjodadditionsprodukte zu geben vermögen. *Ostermayer*[3]) zeigt aber, dass Coffeïn ein derartiges Derivat zu liefern im Stande ist und *Dobbin* und *Masson*[4]) haben ausser dem Chlorjodderivat des Tetramethylammoniumchlorides auch ein Chlorjodderivat des Trimethylsulfonchlorides dargetsellt.

Zincke und *Lawson*[5]) haben einige Versuche mit den Basen der Fettreihe ausgeführt und eine bequeme Darstellungsmethode der Chlorjodverbindung in der Behandlung der Jodammoniumverbindung mit Königswasser gefunden.

Die Chlorjodadditionsprodukte der quaternären Basen sind recht beständig und lassen sich leicht um-

---

[1]) Ann. d. Chemie 99, 11.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1612.
[3]) daselbst 18, 2298.
[4]) J. chem. Soc. 1885, 56 und 1886, 846.
[5]) Ann. d. Chemie 240, 124. Anm.

krystallisiren. Beim Schmelzen erst zersetzen sie sich unter Gasentwickelung.

Auch mit den salzsauren Salzen der sekundären und tertiären Basen der Fettreihe kann sich Chlorjod vereinigen; die Verbindungen sind aber sehr wenig stabil.

Besonders charakteristisch für alle diese Körper ist, dass sie von Ammoniak unter Bildung von Jodstickstoff zersetzt werden.

Chlorjodadditionsprodukt.

$C_6 H_3 Br N_3 (CH_3)_2 Cl. JCl$

Zur Darstellung benützt man das Azammoniumjodid; man kocht dasselbe mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von so viel Salpetersäure, dass das anfangs ausgeschiedene Jod rasch in Lösung geht; beim Abkühlen und Verdünnen derselben mit Wasser scheiden sich dann in reichlicher Menge gelb gefärbte, anscheinend monokline, kleine Krystalle der Chlorjodverbindung ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186° bis 187°. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Jodstickstoff.

Der Jodgehalt wurde auf titrimetrischem Wege bestimmt. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wurde die Substanz in warmem absolutem Alkohol gelöst, der Lösung Jodkalium in fester Form zugefügt und hierauf titrirt.

Das Resultat der Titration stimmt mit der oben gegebenen Formel überein.

0,1146 gr Substanz verbrauchten 53,3 cm^3 einer $^1/_{100}$ Natriumhyposulfitlösung, welche 0,06769 gr Jod entsprechen.

	gefunden	berechnet
J	29,53 %	29,88 %
Cl	8,25 „	8,35 „

Jodadditionsprodukt

$C_6H_3BrN_3(CH_3)_2J.J_2$

Dasselbe wird erhalten durch Eintragen einer heissen alkoholischen Jodlösung in die heisse concentrirte alkoholische Lösung des Dimethylazammoniumjodides. Beim Erkalten scheidet sich das Dijodid in braunen metallglänzenden Krystallen ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 142°—143° schmelzen.

Der Jodgehalt wurde auf titrimetrischem Wege bestimmt.

0,1864 gr Substanz verbrauchten 60,6 cm^3 einer $^1/_{100}$ Natriumhyposulfitlösung.

	gefunden	berechnet
add. J	41,29 %	41,77 %

Nimmt man concentrirte Jodlösung, so erhält man augenscheinlich ein Tetrajodid, welches jedoch sehr unbeständig ist.

Bromadditionsprodukt

$C_6H_3.BrN_3(CH_3)Br.Br_2$

Eine Substanz, welche Br auf dreierlei Weise gebunden enthält. Es wird durch Zusatz von Brom zur heissen alkoholischen Lösung des Dimethylbromazammoniumbromides dargestellt. Beim Erkalten scheidet es sich in roten feinen Nadeln ab, welche bei 167° schmelzen. Die Brombestimmung liess sich nicht auf titrimetrischem Wege ausführen, da stets ein Teil des addirten Broms beim Lösen in warmem Alkohol abgespalten wurde. In kaltem Alkohol ist der Körper nicht löslich. Die

Bestimmung wurde daher nach der Methode von Carius vorgenommen.

0,2268 Substanz gaben 0,3638 Ag Br

	gefunden	berechnet
Gesammt Brom	68,25 %	68,52 %

2. Benzylverbindungen.

Die Darstellung der Benzylverbindungen gelingt nicht so leicht wie die der Methylverbindungen. Namentlich die Benzylammoniumbase lässt sich schwer erhalten, da die Einwirkung von Benzylchlorid, auch wenn dasselbe im Überschuss angewandt wird, im Wesentlichen nur zu dem tertiären Azimid führt. Aus diesem lässt sich dann durch Methyljodid eine gemischte Azammoniumverbindung darstellen. Die Benzylazammoniumverbindungen schmecken wie die correspondirenden Methylverbindungen intensiv bitter.

Benzylbromazimidobenzol

$C_6 H_3 Br N_3 . C_7 H_7$.

Erhitzt man die Acetylverbindung oder besser die freie Base mit Benzylchlorid, so erhält man das tertiäre und das quaternäre Produkt neben einander; ersteres stets in überwiegender Menge.

Die beste Ausbeute erlangt man, wenn 2 Gewichtsteile des Azimides in 3 Gewichtsteilen Methylalkohol gelöst, mit 3 Gewichtsteilen Benzylchlorid 6 Stunden auf 100° erhitzt werden. Der zur Vertreibung des überschüssigen Benzylchlorides eingedampfte Röhreninhalt stellt eine braune zähe harzige Masse dar.

Zur Trennung der beiden entstandenen Körper wurde das Produkt mit Aether und Wasser geschüttelt,

wobei die quaternäre Verbindung in die wässrige, die tertiäre Base in die aetherische Lösung ging.

Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die braune harzige Masse mit etwas Methylalkohol und Wasser behandelt, wodurch sie krystallinisch wird und sich entfärbt. Durch Behandeln mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Salzsäure erhält man die Base als rein weisses krystallinisches Pulver. Die Behandlung mit Ammoniak hatte den Zweck, geringe Mengen von unverändertem freiem Azimid zu entfernen.

Der Körper ist in Alkohol, Benzol und in verdünnten Säuren leicht löslich, in Wasser und Alkali unlöslich. Aus der sauren Lösung krystallisirt nicht das Salz sondern die freie Base aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Base feine weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 108° dar.

0,2038 gr Substanz lieferten 0,4016 CO_2 u. 0,0724 H_2O
0,0944 „ „ „ 11,6 cm³ Stickstoff bei 10° u. 735 mm Druck

	gefunden	berechnet für $C_{13}H_{10}BrN_3$
C	53,74 %	54,16 %
H	3,94 „	3,47 „
N	14,22 „	14,58 „

Versetzt man die heisse salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz $[C_6H_3BrN_3C_7H_7 . HCl]_2PtCl_4$ als rötlich gelber krystallinischer Niederschlag aus.

0,2134 Substanz gaben 0,0426 Pt

	gefunden	berechnet
Pt	19,98 %	19,85 %

Dibenzylbromazammoniumchlorid

$C_6 H_3 Br N_3 (C_7 H_7)_2 Cl$

Diese Verbindung entsteht, wie schon erwähnt, neben der entsprechenden tertiären Base, aber in sehr geringer Menge und konnte nur mit Hülfe ihres Platindoppelsalzes nachgewiesen werden. Dasselbe bildet einen rötlichen krystallinischen Niederschlag, welcher der Formel $[C_6 H_3 Br N_3 (C_7 H_7)_2 Cl]_2 . Pt Cl_4$ entspricht.

0,3812 Substanz lieferten 0,0654 Pt

	gefunden	berechnet
Pt	17,16 %	16,79 %

Methylbenzylbromazammoniumjodid.

$C_6 H_3 Br N_3 C_7 H_7 . CH_3 . J$

An die tertiäre Benzylbase lässt sich durch Erhitzen derselben mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung sehr leicht ein Molekül $CH_3 J$ addiren.

Es wurde ein Gewichtsteil der Benzylbase mit 1 Gewichtsteil Methyljodid und 2 Gewichtsteilen Methylalkohol 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Methyljodides aus Wasser umkrystallisirt, stellt der neue Körper weisse, an der Luft gelb werdende Nadeln vom Schmelzpunkte 153°—154° dar.

Auch hier trat geringe Harzbildung ein, was bei dem Umkrystallisiren aus Wasser deutlich zu beobachten war.

0,187 Substanz gaben 0,2676 CO_2 u. 0,0520 H_2O
0,119 „ „ auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung 0,065 Ag J

	gefunden	berechnet für $C_{14} H_{13} Br N_3 . J$
C	39,02 %	39,07 %
H	3,08 „	3,02 „
J	29,51 „	29,53 „

Dieses Azammoniumjodid verhielt sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Königswasser, wie die entsprechende Methylverbindung, indem sich zuerst Jod ausscheidet und dann wieder löst, wodurch das Chlorjodadditionsprodukt entsteht, welches beim Erkalten auskrystallisirt. Dasselbe ist gelb gefärbt und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, unter dem Mikroskop schön federförmig verzweigte Krystalle, welche bei 123^0 unter Zersetzung schmelzen. Aus Jodkalium macht die Lösung Jod frei.

Auch ein Dijodid bildet sich bei Zusatz von concentrirter Jodlösung zur heissen alkoholischen Lösung des Jodides. Es scheiden sich allmählich braune Krystalle vom Schmelzpunkt 99^0 aus. Wie alle hierher gehörigen Additionsprodukte geben diese Körper auf Zusatz von Ammoniak Jodstickstoff.

Aus dem Jodid wurde durch Digestion mit Chlorsilber das entsprechende Chlorid erhalten, welches mit Platinchlorid ein rötlich gelbes krystallinisches Platindoppelsalz $[C_6H_3BrN_3C_7H_7.CH_3.Cl]_2PtCl_4$ liefert.

0,2096 Substanz ergaben 0,0406 Pt

	gefunden	berechnet
Pt	19,37 %	19,39 %

Einwirkung von Königswasser auf das Bromazimidobenzol.

Ein Vergleich des Azimidotoluols mit dem Bromazimidobenzol zeigt, dass sich beide Verbindungen analog verhalten; nur bezüglich der Bildung von Dibenzylazammoniumverbindungen tritt eine kleine Verschiedenheit zu Tage. Hier macht sich augenscheinlich die Anwesenheit des negativen Bromatomes geltend. Die quaternäre Base bildet sich viel schwerer und in geringerer Quantität als es bei dem Azimidotoluol beobachtet wurde; sie ist also weniger beständig als die bromfreie Verbindung.

Bei weiterer Einführung von Halogenatomen war zu erwarten, dass die Bildung von Azammoniumverbindungen ganz aufhöre und habe ich mich daher bemüht, Substitutionsprodukte des Bromazimidobenzols darzustellen.

Es ist leicht, die noch vorhandenen 3 Wasserstoffatome durch Chlor zu ersetzen, während mir die Einführung von einem oder zwei Atomen Chlor nicht gelungen ist.

In diesem Trichlorbromazimidobenzol, welches eine ziemlich starke Säure ist, lässt sich der Imidwasserstoff durch Alkyl ersetzen, während die Bildung von Azammoniumverbindungen nicht erreicht werden konnte, auch dann nicht, als längere Zeit mit Methyljodid erhitzt wurde.

Trichlorbromazimidobenzol.

$C_6 Cl_3 Br N_3 . H$

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt sehr leicht durch Einwirkung von Königswasser.

Kocht man die Acetylverbindung des Bromazimidobenzols mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bis sich die Verbindung gelöst hat und setzt nach Zusatz von Salpetersäure das Kochen fort, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein rein weisser Körper aus der Flüssigkeit aus. Derselbe ist in Säuren und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Essigsäure und Benzol sowie in Alkalien leicht löslich und auf Zusatz von Wasser resp. Säure wieder fällbar.

Aus Benzol umkrystallisirt, bildet er feine weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 246°—250°, welche beim Erwärmen auf 110° unter Krystallbenzolabgabe zu einem feinen Pulver zerfallen.

Die Analyse führt zur Formel $C_6 Cl_3 Br N_3 . H$

0,1596 Substanz ergaben 0,1432 CO_2 u. 0,0154 H_2O

0,2532 „ „ 30 cm^3 N b 10,5° u. 750 mm Dr.

0,1372 „ „ 0,2796 Ag Br + Ag Cl

nach dem Erhitzen im Chlorstrom

0,2596 Ag Cl woraus sich für

0,1372 „ ergeben 0,0845 Ag Br u. 0,1951 Ag Cl

	gefunden	berechnet
C	24,43	23,88
H	1,07	0,33
N	13,97	13,93
Br	26,20	26,53
Cl	35,17	35,32

Das Natriumsalz wurde durch Eindampfen der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen dieses Azimides und Natriumalkoholat als weisses krystallinisches Pulver erhalten.

0,2546 Substanz lieferten 0,576 Na_2SO_4

	gefunden	berechnet
Na	7,32 %	7,11 %

Methyltrichlorbromazimidobenzol.

$C_6Cl_3BrN_3.CH_3$

Erhitzt man das Trichlorazimidobenzol mit Methyljodid im Überschuss in methylalkoholischer Lösung 6—8 Stunden im Wasserbade auf 100°, so tritt eine Methylgruppe an Stelle des Wasserstoffatomes der Imidgruppe. Die Bildung eines quaternären Produktes wurde bei keinem Versuche beobachtet. Der Austausch des Wasserstoffes mit der Methylgruppe findet in um so geringerem Grade statt je kürzere Zeit man erhitzt. Das unveränderte Produkt lässt sich leicht durch Erwärmen mit Ammoniak ausziehen.

Dieser Körper charakterisirt sich durch seine Unlöslichkeit in Alkali und seine Löslichkeit in concentrirter Salzsäure.

Der Eintritt der Methylgruppe verleiht dem Trichlorbromazimidobenzol wieder, wenn auch nur schwach, basischen Charakter.

Ein Platindoppelsalz konnte jedoch nicht erhalten werden. Die neue Base ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich.

Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, stellt sie

feine weisse 5—10 mm lange Nadeln vom Schmelzpunkt 196° dar.

0,3422 Substanz gaben 0,33 CO_2 u. 0,045 H_2O
0,2376 „ „ 28 cm^3 N bei 17° u. 746 mm Druck

	gefunden	berechnet
C	26,3 %	26,62 %
H	1,45 „	0,95 „
N	13,42 „	13,31 „

Resumé.

Als Hauptresultate meiner Versuche können hervorgehoben werden.

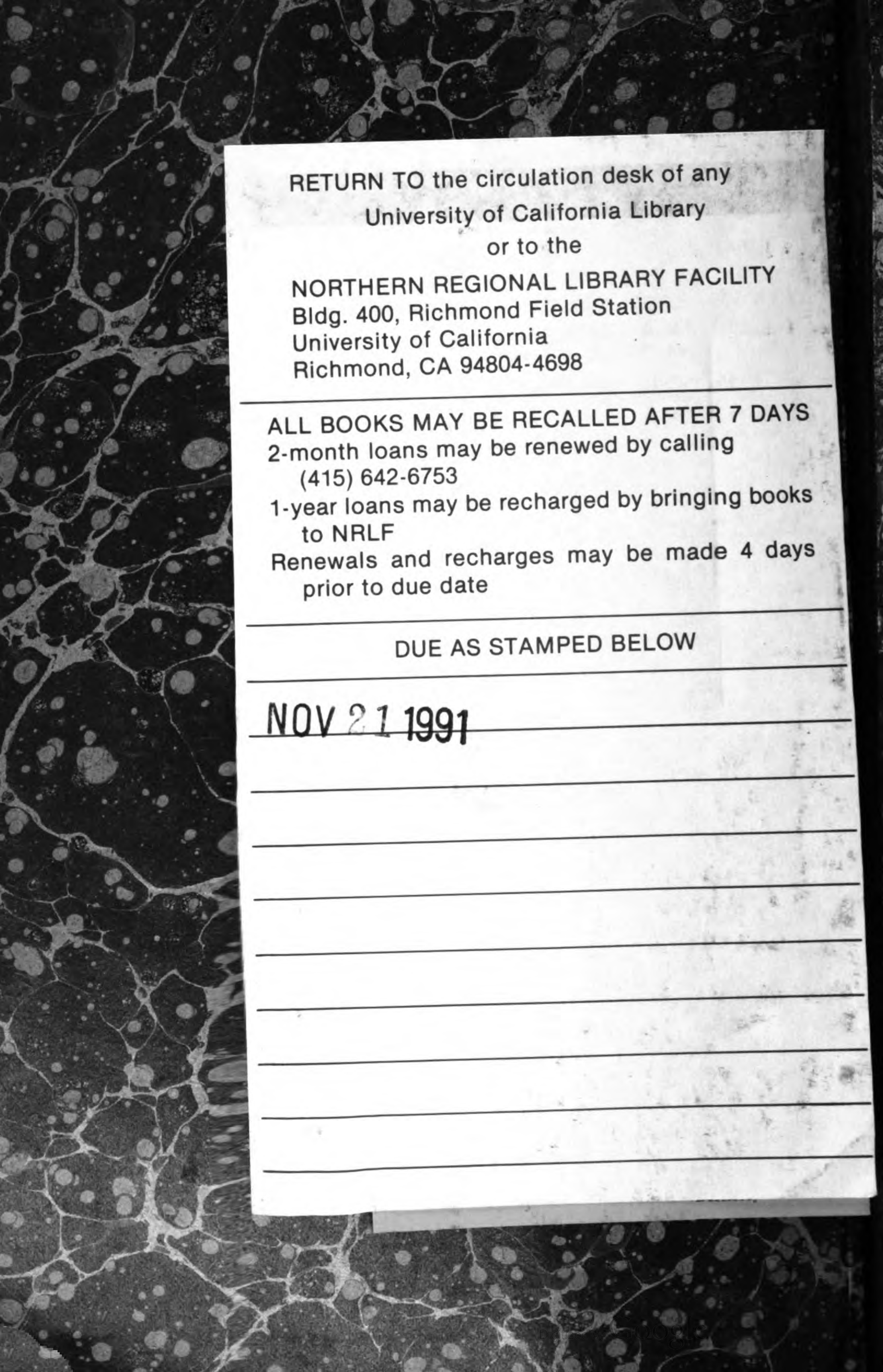
1. Das Bromazimidobenzol ist wie das Azimidotoluol eine sekundäre Base und kann in tertiäre und quaternäre Verbindungen übergeführt werden; die tertiären geben noch Platindoppelsalze, aber keine gut charakterisirten salzsauren Salze; die quaternären — die Azammoniumsalze — verhalten sich im Allgemeinen wie die organischen Ammoniumsalze.

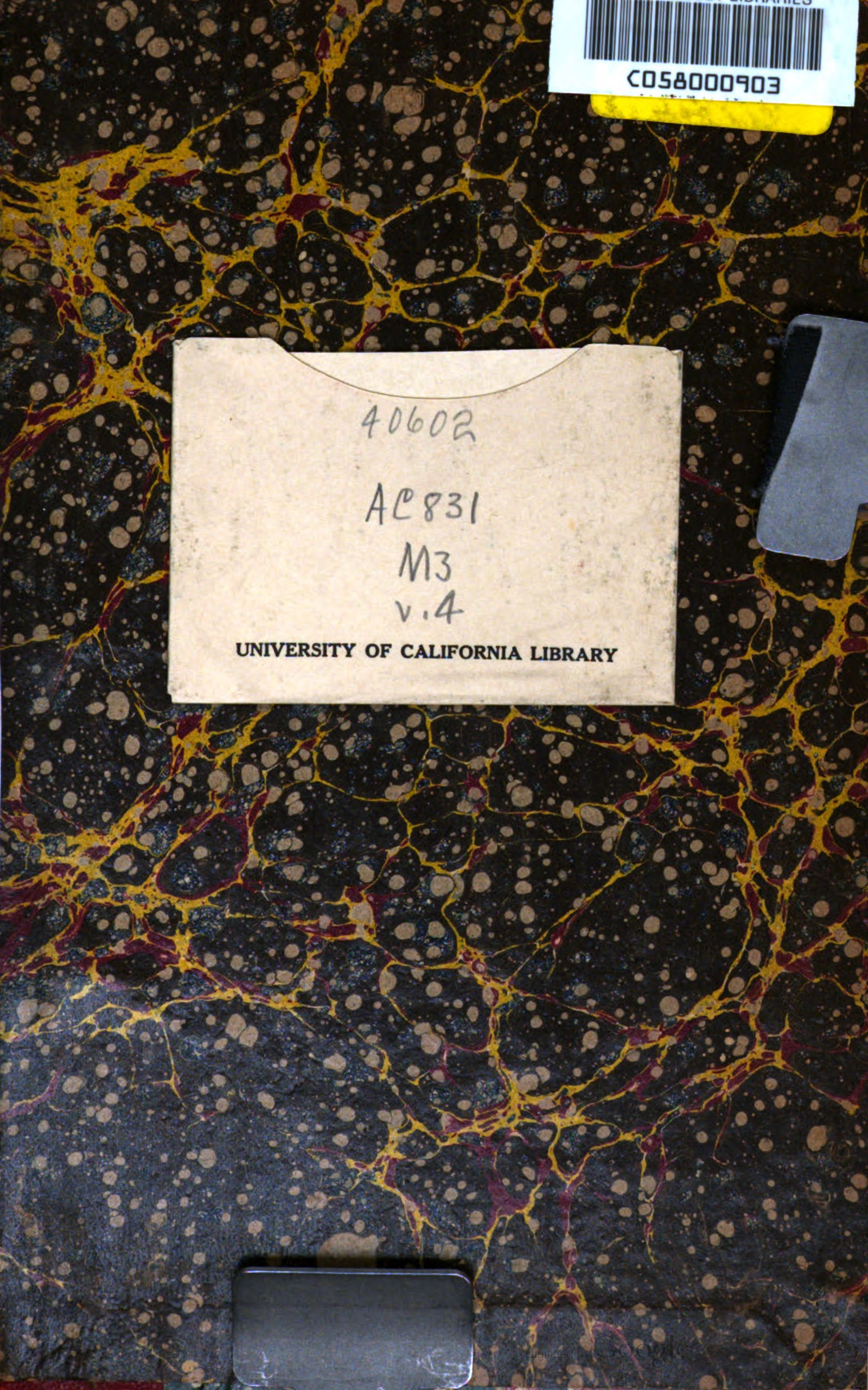
2. Das Bromazimidobenzol zeigt das Verhalten einer Säure und einer Base; der Eintritt mehrerer Halogenatome stumpft die Basicität wesentlich ab.

3. Der Eintritt von Halogen erschwert die Bildung eines tertiären Azimides und verhindert die Bildung der quaternären Azammoniumverbindung, so dass z. B. die Verbindung $C_6 Cl_3 Br N_3 . CH_3$ in dieser Beziehung verglichen werden kann mit dem Pseudoazimid $C_7 H_6 N_3 . C_7 H_7$, welches, wie *Zincke* und *Lawson* fanden, ebenfalls kein Jodmethyl addirt.

4. Es ist nicht unmöglich, dass nur eine Klasse von Azimiden vorhanden ist, deren Glieder der symmetrischen Formel entsprechen, und dass die Unterscheidung von Azimiden und Pseudo-azimiden wegfallen muss. Doch bedarf es, um dieses sicher zu stellen, noch weiterer Versuche, namentlich ist die Einführung eines Phenylrestes in ein gewöhnliches Azimid von Bedeutung. Versuche, denselben einzuführen, haben bis jetzt negative Resultate ergeben. Ehe dieses nicht gelungen ist und man auf diesem Wege die von *Zincke* und *Lawson* durch Oxydation erhaltenen Azimide (sog. Pseudo-azimide) wird darstellen können, lassen sich die in der Einleitung erörterten Fragen nicht definitiv entscheiden.






C058000903
40602
AC831
M3
v.4
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

